

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 068 192**  
**A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82105003.6

(22) Anmeldetag: 08.06.82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 01 J 37/00, B 01 J 27/18,**  
**B 01 J 23/30, C 07 C 47/22,**  
**C 07 C 51/235, C 07 C 47/052,**  
**C 07 C 120/14**

(30) Priorität: 26.06.81 DE 3125062

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft,  
Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.01.83  
Patentblatt 83/1(72) Erfinder: Arntz, Dietrich, Dr., Amellastrasse 16,  
D-6450 Hanau (DE)  
Erfinder: Prescher, Günter, Dr., Liesingstrasse 2,  
D-6450 Hanau 9 (DE)  
Erfinder: Manner, Reinhard, Dr., Bonhoeffer Strasse 17,  
D-6457 Maintal 1 (DE)  
Erfinder: Helios, Johannes, Westring 16,  
D-6453 Seilgenstadt (DE)  
Erfinder: Burkhardt, Werner, Reichenbachstrasse 9,  
D-6486 Brachtal 11 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

(54) Verfahren zur Herstellung von abriebfesten Schalenkatalysatoren und Verwendung dieser.

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren, u.a. für Gasphasenoxidationen in der organischen Chemie aus einem inerten Träger und einer diesen umgebenden Schale aus Katalysatormaterial vorgestellt, wobei eine Suspension des Ausgangsmaterials für die Schale unter Teilabzug des Suspensionsmittels durch einen Gasstrom auf eine bewegte Schüttung des Trägers aufgesprüht und das Rohmaterial dann getrocknet und getempert wird. Hierzu wird die Trägerschüttung mechanisch unter Auflockerung durch einen von unten eingeblasenen Gasstrom bewegt. Die ein Bindemittel und gegebenenfalls Porenbildner enthaltende Katalysatorvorstufe wird in ansteigender Menge von oben auf die Schüttung aufgesprüht, wobei das Mengenverhältnis zwischen aufgesprühtem und abgezogenem Suspensionsmittel etwa konstant bleibt. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Vorstufe als trockenes Pulver darf dabei höchstens um 15% von dem des Trägers abweichen. Die aufgebrachte Schale wird durch Fortsetzen der mechanischen und fluidisierenden Mischbewegung verdichtet, das Gut dann im weiterströmenden Gas getrocknet und gegebenenfalls nach Zersetzen eines zugegebenen Porenbildners, getempert.

**EP 0 068 192 A2****BEST AVAILABLE COPY**

1

5

D e g u s s a    Aktiengesellschaft  
Weißfrauenstraße 9,    6000 Frankfurt/Main

10

Verfahren zur Herstellung von abrieb-  
festen Schalenkatalysatoren und Ver-  
wendung dieser

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
abriebfesten Schalenkatalysatoren aus einem oberflächlich  
20    rauhen, inerten Träger mit einer Korngröße von 0,5 bis  
6 mm und einer diesen umhüllenden und in ihm verankerten  
Schale aus aktivem Katalysatormaterial durch Bewegen einer  
Schüttung des Trägers und Aufsprühen einer Suspension des  
Ausgangsmaterials für die Schale unter Teilabzug des Sus-  
25    pensionsmittels durch einen Gasstrom von 20 - 250° C, wo-  
bei eine im wesentlichen gleichbleibende Restfeuchte der  
Schale aufrechterhalten wird sowie Trocknen und Tempern.  
Sie betrifft ferner Verwendungen dieser Katalysatoren.

30

Es ist bekannt, für katalytische Oxidationen Katalysatoren  
zu verwenden, bei denen die katalytisch aktiven Bestand-  
teile als Schale auf einem inerten Träger, der als Korn  
oder Formling vorliegt, angeordnet ist.

35

- 1 Durch diese Maßnahme wird pro Reaktionsvolumen weniger vom teuren katalytisch aktiven Katalysatormaterial benötigt, wodurch preiswertere Katalysatoren herstellbar sind.
- 5 Daneben können die katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren verbessert werden. Durch diese Anordnung der aktiven Substanz an der Trägeroberfläche werden nämlich einerseits durch die temperatúrausgleichende Wirkung der Trägermasse lokale Überhitzungen vermieden und andererseits die
- 10 Diffusionswege für gasförmige Reaktanten verkürzt. Außerdem ist es dadurch möglich, durch Aufbringen von verschiedenen Schichtdicken in gezielter Weise mehr oder weniger aktive Katalysatoren zu erzeugen (DE-PS 22.66.72).
- 15 In der DE-AS 21 65 335 ist ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch Oxidation von Propylen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in der Gasphase bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators beschrieben, bei dem z. B. eine die Elemente MoBiCoNiFeB-
- 20 NaSnSiO enthaltende pulverförmige Masse auf einen inaktiven, porösen Trägerformling, wie  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aufgezogen ist. Letzteres erfolgt hier durch Aufbringen der feuchtgemahlen Katalysatormasse auf poröse  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugeln von 5 mm Durchmesser sowie Trocknen und Tempern.
- 25 Die DE-OS 23 51 151 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines zur Oxidation, Ammonoxidation oder oxidativen Dehydrierung eines Olefins bestimmten Schalenkatalysators, zu dessen Bereitung ein inerter Träger mit einem Durchmesser von mindestens 20  $\mu$ m mit einer Flüssigkeit vorbenetzt wird und dieser sodann mit trockenem pulverförmigem Katalysatormaterial versetzt und langsam gerührt wird.
- 30
- 35 Nach der DE-OS 22 50 200 kann ein Schalenkatalysator für die Reinigung der Abgase von Kraftfahrzeugen und Industrie-

1 anlagen dadurch erhalten werden, daß man auf Formlingen  
aus temperaturbeständigem Trägermaterial durch intensives  
Vermengen mit einer vorzugsweise Teilchenabmessungen unter  
5 100 µm aufweisenden pulverförmigen calcinierten Aktivkom-  
ponente unter Verwendung eines flüssigen Bindemittels  
einen katalytischen aktiven Überzug erzeugt und dann das  
Bindemittel durch Erhitzen entfernt. Danach liegen der  
Trägerkern und der haftfeste Überzug ohne wesentliche ge-  
10 genseitige Durchdringung vor.

Schließlich sieht das in der EP-OS 0 015 569 beschriebene  
Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren die Auf-  
bringung einer wässrigen Suspension des katalytisch akti-  
15 ven Materials auf bewegte Trägerteilchen vor, wobei die  
Suspension in einer bestimmten gleichbleibenden Menge un-  
ter Teilabzug des Suspensionsmittels mittels eines Gas-  
stroms von 20 - 300° C auf den Träger aufgesprüht wird und  
wobei eine im wesentlichen gleichbleibende Restfeuchte der  
20 Schale aufrechterhalten wird.

Den nach den bekannten Verfahren erhältlichen Katalysato-  
ren ist der Nachteil gemeinsam, daß bei dickeren Schalen,  
also Schalen, deren Gewichtsmenge, bezogen auf den Kata-  
25 lysator, 20 % übersteigt, die Abrieb- und Stoßfestigkeit  
der Schale für den Einsatz in großtechnischen Festbett-  
reaktoren nicht vollständig befriedigt.

Insbesondere zeigte sich bei Schalenkatalysatoren, welche  
30 mit konventionellen Dragierkesseln oder Drehtellern ge-  
fertigt werden, welche nur ein Überleiten eines trocknen-  
den Gasstroms über das bewegte Gut gestatten, eine Nei-  
gung zum Abplatzen der Schale bei Einwirkung von Tempera-  
turgradienten.

1      Ferner kann mit solchen Vorrichtungen nur eine relativ  
breite Kornverteilung, die von der jeweiligen Schalendicke  
der Einzelpartikel des Katalysators bestimmt wird, erzielt  
werden.

5      Eine breite Kornverteilung bedeutet aber einerseits einen  
deutlich höheren Druckabfall von Katalysatorschüttungen  
und andererseits das Auftreten stark unterschiedlicher  
10      Wärmetönungen an den einzelnen Katalysatorpartikeln, was  
insgesamt zu einer Verschlechterung der Selektivität führt.

15      Das in der EP-OS 0 015 569 behandelte Herstellungsverfahren  
fordert die Aufrechterhaltung einer zeitlich konstant-  
bleibenden Dosiergeschwindigkeit für Suspension und Trock-  
nungsgas, um den Wassergehalt der entstehenden Schale wäh-  
rend des Aufsprühens der Suspension praktisch konstant zu  
halten. Allerdings führt gerade diese Maßnahme dazu, daß  
mit zunehmender Dauer des Herstellungsganges die äußere  
20      Oberfläche der Schale zunehmend flüssigkeitsärmer wird,  
was das Auftragen dickerer Schichten mit ausreichender me-  
chanischer Festigkeit erschwert oder verhindert.

25      Im übrigen wird durch die dort vorgesehene Führung des  
Trockengasstroms über die Oberfläche der Trägerschüttung  
hinweg nur eine mäßige Trocknungsgeschwindigkeit während  
der Ausbildung der Schale erreicht. Die Folge davon ist  
die bereits erwähnte nachteilige breite Kornverteilung.

30      Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren  
zur Herstellung von Schalenkatalysatoren zu schaffen, wel-  
ches diesen Abriebfestigkeit, Temperaturwechselbeständig-  
keit und ein enges Kornspektrum bei gleichzeitig guten  
katalytischen Eigenschaften verleiht.

35



1 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung  
von abriebfesten Schalenkatalysatoren aus einem oberfläch-  
lich rauhen, inerten Träger mit einer Korngröße von 0,5  
5 bis 6 mm und einer diesen umhüllenden und in ihm veran-  
kerten Schale aus aktivem Katalysatormaterial durch Bewe-  
gen einer Schüttung des Trägers und Aufsprühen einer Sus-  
pension des Ausgangsmaterials für die Schale unter Teilab-  
zug des Suspensionsmittels durch einen Gasstrom von 20 -  
10 250° C, wobei eine im wesentlichen gleichbleibende Rest-  
feuchte der Schale aufrechterhalten wird sowie Trocknen  
und Tempern. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Trägerschüttung durch mechanische Einwirkung in  
Mischbewegung versetzt und sie gleichzeitig durch Einbla-  
15 sen eines fluidisierenden, die Vermischung verstärkenden  
Gasstromes von unten her auflockert, dieser Schüttung im  
Gegenstrom zum Gas die ein Bindemittel und gegebenenfalls  
Porenbildner enthaltende Suspension einer Vorstufe des ka-  
talytisch aktiven Materials in einer mit anwachsender Dicke  
20 der Schale zunehmenden Menge zuführt, wobei die Mengen von  
abgezogenem und aufgesprühtem Suspensionsmittel in einem  
weitgehend konstanten Verhältnis gehalten werden, das von  
der jeweils verwendeten Kombination aus Träger und Vor-  
stufe bestimmt wird und wobei die Wärmeausdehnungskoeffi-  
25 zienten von Träger und getrockneter pulverförmiger Vor-  
stufe so abgestimmt sind, daß sie sich im Höchstfall um  
15 % unterscheiden, daß man nach Beendigung des Aufsprü-  
hens die Schale durch Fortsetzen der verstärkten Misch-  
bewegung verdichtet, dann die mechanische Mischbewegung  
30 einstellt, das Gut im weiterströmenden Gas trocknet und es  
schließlich, gegebenenfalls nach Zersetzen eines zugegebe-  
nen Porenbildners, temperiert.

Das neue Beschichtungsverfahren für Trägerkörper sieht vor,  
35 eine in Mischbewegung versetzte Trägerschüttung durch Ein-



1 blasen eines Gasstromes von unten her aufzulockern, wobei  
der die fluidisierte Charge durchstreichende Gasstrom  
einen Teilabzug des Suspensionsmittels bewirkt. Zur Durch-  
5 führung kommen entsprechend eingerichtete Mischaggregate  
in Betracht, wie z. B. spezielle Dragiertrommeln, Dragier-  
kessel oder Drehteller. Bevorzugt sind Apparate, in denen  
eine gleichmäßige Durchströmung der Trocknungsluft durch  
die gesamte Schüttung erfolgt.

10 Als besonders günstig hat sich die Anwendung des sogenann-  
ten Driacoaters im Gegenstromverfahren erwiesen, bei wel-  
chem Sprühflüssigkeit und Trockenluft in entgegengesetzter  
Richtung strömen. Dieses Gerät ist u. a. in der DE-OS  
15 28 05 801 beschrieben und besteht primär aus einer zylin-  
drisch bzw. kegelig geformten und horizontal montierten  
Trommel. Über im Außenmantel der Trommel angebrachte Luft-  
kanäle wird Trockenluft über auf der Trommelinnenwand an-  
geordnete Hohlrippen, die auf der drehrichtungsabgekehrten  
20 Seite perforiert sind, ausschließlich von der Gutbettunter-  
seite her eingebracht.

Beim Drehen der Trommel bewirken die wulstförmig gestal-  
teten Hohlrippen und die durch diese eingeblasene Trock-  
25 nungsluft die Fluidisierung und intensive Umwälzung des  
Schüttgutes; dessen gleichmäßige Durchströmung durch die  
Trocknungsluft zeigt sich in einer gleichförmig ruhig ab-  
wärtsfließenden Eigenbewegung des Gutes. Die mit Feuchtig-  
keit beladene Abluft wird oberhalb der Schüttung über den  
30 hohlen Aufnahmedorn in der Drehachse der Trommel abgezo-  
gen.

Für das Versprühen der im erfindungsgemäßen Verfahren ver-  
wendeten Pulversuspensionen werden bevorzugt Zweistoffdü-  
35 sen verwendet, mit denen einfacher als bei Einstoffdüsen  
die gewünschte Fördermenge unter beliebiger Feinverteilung  
bequem reguliert werden kann.

1 Die Zerstäubung erfolgt üblicherweise mit Preßluft von 0,5  
- 2 bar und in Abhängigkeit vom notwendigen Suspensions-  
durchsatz (der sich aus der Chargengröße, der gewünschten  
5 Dicke des Pulverauftrages und der Präparationsdauer er-  
gibt) mit ein oder mehreren Düsen von 2 - 4 mm Durchmesser  
bei Drucken der Suspension vor der Düse von 1 - 3 bar.

Bei Driacoater-Geräten mit Chargenkapazitäten von 10 -  
200 l hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den fluidisie-  
10 renden Gasstrom auf einen spezifischen Durchsatz von 15 -  
50 Nm<sup>3</sup>/Stunde/l Träger einzustellen und ihn auf 60 - 100°C  
aufzuheizen. Geringere Zuluftdurchsätze führen zu deutlich  
langsameren Trockengeschwindigkeiten, weniger gleichmäßiger  
Durchströmung der gesamten Schüttung durch Randgängigkeit  
15 an der Trommelwandung und damit wesentlich längeren Präpa-  
rationszeiten. Zu hohe Zuluftdurchsätze verursachen dage-  
gen ein zu starkes Austrocknen der Suspension auf dem Weg  
von der Düse zur Schüttungsoberfläche, wodurch ein Austrag  
20 von dabei ausgetrocknetem Vorstufen-Pulver mit der Abluft  
und eine nicht ausreichende Feuchte der Schale beim Auf-  
trag verursacht wird. Es wurde gefunden, daß das Einhalten  
einer konstanten Feuchte der entstehenden Schale während  
des gesamten Schalenaufbaus eine wesentliche Voraussetzung  
25 zur Erzielung eines festhaftenden, fest im Trägermaterial  
verankerten Überzuges von aktivem Katalysatormaterial ist.  
Wird die Schale der Rohlinge während dieses Schalenaufbaus  
zu feucht, so erfolgt ein Agglomerieren mehrerer Körner  
miteinander. Bei zu trockenem Auftrag ist dagegen nicht  
30 die erwünschte Verankerung am Träger und auch keine gute  
Festigkeit der Schale zu erreichen. Eine wesentliche Er-  
kenntnis besteht auch darin, daß sich bei Aufrechterhal-  
tung einer bezüglich Temperatur und Menge konstanten Trock-  
nungszuluft die erforderliche konstante Feuchte der Schale  
35 über die pro Zeiteinheit aufgesprühte Menge Suspension gut  
steuern läßt.



1 Zur Sollwertvorgabe für eine solche Steuerung kann die  
Temperatur über der Schüttung oder die Feuchte der Abluft  
verwendet werden, die beide eine sensible Verfolgung des  
5 Trocknungsvorganges erlauben. Die günstigsten Sollwerte  
selbst sind abhängig von der Art des Pulvers und der Tem-  
peratur, der Feuchte und der Menge der Zuluft pro Volumen-  
einheit Trägermaterial. Je nach Feststoffgehalt der Sus-  
pension und Art der Vorstufe sollten 10 - 50 % des aufge-  
10 sprühten Suspensionsmittels während deren Aufbau in der  
Schale bleiben. Es wurde gefunden, daß eine wesentliche  
Verbesserung der mechanischen Stabilität der Schale er-  
reicht wird, wenn kein konstanter Sollwert, sondern eine  
fallende Temperatur bzw. eine steigende Abluftfeuchte vor-  
15 gegeben wird. Dies ermöglicht durch eine entsprechende Pro-  
grammsteuerung einen vollautomatischen Auftrag des Vorstu-  
fenpulvers.

Als Suspensionsmittel für die in Pulverform vorliegende  
20 Katalysatorvorstufe wird bevorzugt Wasser verwendet. Ande-  
re Flüssigkeiten wie z. B. Alkohole, sind nicht ausge-  
schlossen und haben in verschiedenen Punkten gegenüber  
Wasser Vorteile: Sie benötigen gegebenenfalls geringere  
Verdampfungsenergie oder erlauben eine bessere Anpassung  
25 von Benetzungs- und Löslichkeitsverhalten an die Vorstufe  
des katalytischen Materials und die Trägersubstanz. Letz-  
teres ist bei wässrigen Suspensionen nur durch Zugabe von  
Bindemitteln beeinflussbar. Dem Vorteil organischer Lösungs-  
mittel steht jedoch der Nachteil entgegen, mit der Trock-  
30 nungsluft zündfähige Gemische zu bilden und spezielle Ab-  
luftreinigungsanlagen zu erfordern.

Der Festkörpergehalt der Suspension wird am besten so be-  
messen, daß die Suspension zu 20 - 80, vorzugsweise 40 -  
35 70 Gew.%, insbesondere 55 Gew.% aus pulverförmiger Vor-  
stufe besteht.

1 Zu hohe Feststoffgehalte können Verstopfungen des Förder-  
und Sprühsystems für die Suspension verursachen. Zu geringe  
Feststoffgehalte erfordern dagegen unnötig verlängerte Prä-  
parationszeiten. Der empirisch ermittelbare, jeweils gün-  
5 stigste Feststoffgehalt hängt von den Eigenschaften der  
eingesetzten Vorstufe und ihrer Wechselwirkung mit dem  
Suspensionsmittel ab und liegt z. B. bei den im Rahmen  
der Beispiele für die Propenoxidation hergestellten Kata-  
lysatoren bei 55 %.

10  
Es hat sich weiter gezeigt, daß eine deutliche Verbesse-  
rung der Abriebfestigkeit der Trägerkontakte durch die  
Verwendung von Bindemitteln, wie sie aus der Granulation  
bekannt sind, erreicht werden kann. Ihr Anteil an der Sus-  
15 pension ist abhängig von der Art des Bindemittels und liegt  
in der Regel zwischen 0,5 und 10 %. Während die untere  
Grenze fließend ist und bei der minimal notwendigen Menge  
zur gesicherten Verbesserung der Abriebfestigkeit liegt,  
wird bei zu hohen Bindemittelkonzentrationen die Trock-  
20 nungsgeschwindigkeit während der Herstellung der Schale  
häufig verringert. Für die verwendeten Vorstufen der akti-  
ven Katalysatorkomponente wurden die besten Ergebnisse mit  
2 - 5 %, insbesondere ca. 4 Gew.% Glucose oder Harnstoff  
25 erreicht.

Bei bestimmten Reaktionen, wie z. B. der Oxidation von  
Propen zu Acrolein, wird insbesondere bei Verwendung von  
Schalenkatalysatoren mit hohem Anteil an aktiver Phase,  
30 d. h. dicken Schalen, eine auf Porendiffusion zurückgehen-  
de Hemmung der Reaktion beobachtet. Es wurde nun gefunden,  
daß durch Zugabe von im Suspensionsmittel schwerlöslichen,  
feinteiligen Porenbildnern, wie Pentaerithrit, Polymethyl-  
methacrylat, Polystyrol, Polyvinylalkohole o. ä., dieser  
35 hemmende Einfluß auf die Reaktion durch Ausbildung von  
Makroporen verringert werden kann.

1 Der bevorzugte Gehalt der Suspension an Porenbildner be-  
trägt 1 - 10 Gew.%. Voraussetzung für die Wirkung des Po-  
renbildners ist, daß er unterhalb der Tempertemperatur  
5 durch Thermolyse oder Oxidation aus der aufgebauten Schale  
wieder entfernt werden kann.

Die Erfindung sieht ausdrücklich vor, für den Schalenauf-  
bau eine Vorstufe des katalytisch aktiven Materials heran-  
zuziehen. Der Begriff "Vorstufe" ist so zu verstehen, daß  
10 das Vorstufenmaterial bereits alle Ingredienzien enthält,  
die für die Erzeugung des fertigen katalytisch aktiven  
Materials durch eine anschließende spezifische Wärmebehand-  
lung benötigt werden.

15 Beim Verfahren gemäß Erfindung wird bevorzugt als Vorstufe  
des katalytisch aktiven Materials ein getrocknetes oder  
unterhalb der Tempertemperatur calciniertes Kopräzipitat  
aus vereinigten Salzlösungen der katalytisch aktiven Ele-  
mente eingesetzt.

20 Die Zusammensetzung dieses Kopräzipitats und seine spezi-  
elle Präparation ist nicht spezifisch für das erfindungs-  
gemäße Verfahren, sondern abhängig von der gewünschten  
katalytischen Wirkung in der Reaktion, bei der der Schalen-  
25 katalysator eingesetzt wird. Üblicherweise kann die Prä-  
paration der Vorstufe analog der von bekannten Vollkata-  
lysatoren erfolgen. Zur Erzielung einer guten Suspendier-  
barkeit der Vorstufe in dem Suspensionsmittel und einer  
30 störungsfreien Förderung der Suspension hat sich eine  
Kornverteilung von 1 - 150  $\mu$ m mit einem vorzugsweisen  
Maximum im Bereich von 1,5 - 30  $\mu$ m als zweckmäßig erwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Fertigung  
35 von Schalenkatalysatoren, bei denen die Menge der pulver-



1 förmigen Vorstufe das 0,1 - 2-fache des Trägergewichts be-  
trägt, wobei sich dieser Bereich nicht durch spezifische  
Grenzen des Herstellungsverfahrens, sondern mehr aus prak-  
5 tischen Überlegungen zum Einsatz der erfindungsgemäßen Ka-  
talsatoren ergibt. Dies bedeutet, daß grundsätzlich auch  
Zusammensetzungen außerhalb des angegebenen Bereichs nach  
dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

10 Die Erfindung sieht ferner ausdrücklich vor, die Wärmeaus-  
dehnungskoeffizienten von Träger und Vorstufe so abzu-  
stimmen, daß sie weitgehend übereinstimmen und sich im  
Höchstfall um nicht mehr als 15 % unterscheiden. Weichen  
nämlich diese Koeffizienten stärker voneinander ab, so  
15 reißt beim abschließenden Temperungsschritt die Schale.

Diese Risse können so groß werden, daß es zu einem schup-  
pigen Abplatzen der Schale kommt. In jedem Fall ist mit  
dem Auftreten von Rissen eine starke Verringerung der  
mechanischen Stabilität der Schale, d. h. der Abriebfestig-  
20 keit, verbunden. Es wurde gefunden, daß eine Anpassung der  
Wärmeausdehnungskoeffizienten durch Auswahl eines geeig-  
neten Trägers nur bedingt möglich ist und selten ausreicht,  
da die in Frage kommenden inerten Träger alle in dem rela-  
25 tiv engen Bereich von  $50 - 90 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  (für eindimensio-  
nale Ausdehnung) liegen.

Überraschend war nun die Feststellung, daß sich der Wärme-  
ausdehnungskoeffizient des Vorstufenpulvers durch eine  
30 Temperaturvorbehandlung bei  $250 - 600^{\circ}\text{C}$  auf den des Trä-  
gers abstimmen läßt. Die jeweils genauen Bedingungen hängen  
von der Zusammensetzung der Vorstufe und dem zu verwenden-  
den Träger ab. Dabei ist darauf zu achten, daß diese An-  
passung nicht für eine bestimmte Temperatur, sondern für  
35 den gesamten Temperaturbereich der abschließenden Tempe-  
rung erfolgen muß (die bei dieser Temperung auftretenden

1 Spannungen zwischen Schale und Träger sind für die eventuelle Rißbildung verantwortlich). Dadurch ist eine exakte Abstimmung, die eine fest definierte Bezugstemperatur vor-

5 aussetzen würde, nicht möglich. Dies beruht insbesondere auf dem Umstand, daß bei den erfindungsgemäß anzuwendenden Materialien üblicherweise unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Ausdehnungskoeffizienten für Vorstufe und Träger vorliegen.

10 Im Rahmen der Erfindung soll die Bereitung der verbesserten Schalenkatalysatoren für vier wichtige Gasreaktionen der organischen Chemie, welche mit heterogener Katalyse arbeiten, besonders herausgestellt werden, weil gerade

15 diese Verfahren mit diesen Katalysatoren erheblich verbessert werden können.

Es ist dies die katalytische Oxidation von Propylen oder Isobuten zu Acrolein bzw. Methacrolein, die katalytische

20 Gasphasenoxidation von Acrolein bzw. Methacrolein zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, die katalytische Gasphasenoxidation von Methanol zu Formaldehyd und die Ammonoxidation von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Nitrilen. Für jede dieser Reaktionen wird nach-

25 folgend die Herstellung eines geeigneten Schalenkatalysators mit einem an sich bereits bekannten Vorstufenmaterial, welches nur noch der abschließenden, die katalytischen Eigenschaften prägenden Temperung bedarf, angegeben.

30 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird demgemäß als Vorstufe für einen Schalenkatalysator zur Herstellung von Acrolein oder Methacrolein aus Propylen oder Isobuten ein oxidisches Pulver der Zusammensetzung

$$\text{Ni}_a \text{Co}_b \text{Fe}_c \text{Bi}_d \text{P}_e \text{Mo}_f \text{O}_x$$

35 in dem a eine Zahl von 2 - 20, b eine Zahl von 0 - 15, a und b eine Zahl von 2 - 20, c eine Zahl



1 von 0,1 - 7, d eine Zahl von 0,1 - 4, e eine Zahl von 0,1  
- 4, f etwa 12 und x eine Zahl von 35 - 85 ist sowie zu-  
sätzlich 0,2 - 5 % Tantal oder Samarium, berechnet als  
5  $Ta_2O_5$  oder  $Sm_2O_3$  sowie gegebenenfalls noch 0,05 - 3,0 %  
Alkali- oder Erdalkalimetall, berechnet als Oxid, gegeben-  
enfalls auf einer Trägersubstanz aus einem Schichtsilikat  
und/oder hochdispersem Siliciumdioxid - im ersten Fall  
im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1 - eingesetzt und der  
10 Schalenkatalysator 0,05 - 5 Stunden bei 520 - 650° C ge-  
tempert. Bei Einsatz von Alkali- oder Erdalkalimetall wer-  
den die Elemente K, Na und Mg bevorzugt.

15 Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform  
der Erfindung wird als Vorstufe für einen Schalenkataly-  
sator zur Herstellung von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure  
aus Acrolein bzw. Methacrolein ein oxidisches Pulver der  
Zusammensetzung  $Sb_{1-60}Mo_{12}V_{0,5-25}W_{0,1-12}O_{12}x$ , wobei M  
mindestens eines der Elemente Blei, Silber, Kupfer, Zinn,  
20 Titan, Wismut bedeutet, eingesetzt und der Schalenkataly-  
sator 0,05 - 5 Stunden bei 320 - 450° C getempert.

25 Daneben kann als Vorstufe für einen Schalenkatalysator zur  
Oxidation von Methanol zu Formaldehyd mit Vorteil ein oxi-  
disches Pulver aus Molybdän und Eisen, mit einem  $MoO_3$  :  
 $Fe_2O_3$ -Verhältnis von 10, dem gegebenenfalls 3 - 60 Gew.%  
 $TiO_2$  beigemengt sein können, eingesetzt und der Schalen-  
katalysator 3 - 10 Stunden bei 300 - 500° C getempert  
werden.

30 Schließlich läßt sich als Vorstufe zu einem Schalenkata-  
lyikator für die Ammonoxidation von alkylsubstituierten  
aromatischen und heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen  
ein oxidisches Pulver aus Antimonoxid und Vanadiumoxid im  
35 Verhältnis 1,1 : 1 bis 50 : 1 einsetzen, das zusätzlich

1 wenigstens eines der Elemente Eisen, Kupfer, Titan, Kobalt,  
Mangan und Nickel und gegebenenfalls Trägersubstanz aus  
Schichtensilikat und hochdispersem Siliciumdioxid enthält,  
5 wobei der erhaltene Schalenkatalysator bei 2 - 8 Stunden  
zwischen 600 und 1.100° C getempert wird.

Als Trägermaterialien für erfindungsgemäß erhältliche  
Schalenkatalysatoren, die sich in diesen, aber auch ande-  
ren Umsetzungen vorteilhaft einsetzen lassen, haben sich  
10 insbesondere  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Magnesium-  
silikat oder Siliciumcarbid erwiesen. An die Form der Trä-  
ger werden keine speziellen Anforderungen durch das Verfah-  
ren gestellt, jedoch werden kugelförmige bevorzugt.

15 Porenfreies oder porenarmes Magnesiumsilikat oder Silicium-  
carbid werden vor allem verwendet, wenn die aktive Phase  
nur oberflächlich auf den Träger aufgebracht und nicht in  
Hohlräumen des Trägers eingelagert werden soll. Das kata-  
lytische Material ist dagegen in den Hohlräumen von makro-  
20 porösen  $\alpha$ -Aluminiumoxiden und Alumosilikaten stärker ge-  
schützt, besser verankert und erfordert bei nicht zu star-  
ken Beschichtungen (kleiner 20 Gew.% aktive Phase) keine  
so harte Schale. Die Makroporen von Aluminiumsilikaten und  
25  $\alpha$ -Aluminiumoxid sollten im Bereich von 2 - 2000, vorzugs-  
weise 20 - 300  $\mu$ m (90 %-Wert) liegen, um einerseits eine  
ausreichende Festigkeit des Trägers zu gewährleisten, ande-  
rerseits aber das Ablagern der aktiven Phase in den Poren  
zu erlauben.

30 Vom Gesichtspunkt eines günstigen Verhaltens beim Schalen-  
aufbau ergeben sich für die porenarmen bzw. -freien Träger  
Vorteile, da bei diesen zu Anfang der Präparation eine ge-  
ringere Flüssigkeitsbeladung des Trägers auftritt und die  
bei makroporösen Trägern am Ende der Präparation aus den  
35 Poren austretende Feuchtigkeit beim Trocknungsprozeß  
schwieriger zu beherrschen ist.

1 Die Erfindung sieht auch vor, daß das Trägermaterial eine  
rauhe äußere Oberfläche haben soll, weil damit die Haft-  
festigkeit der Schale durch eine Tiefenverankerung des  
5 katalytisch aktiven Materials im Träger erhöht und ein  
gleichmäßiger Auftrag auf der gesamten Trägeroberfläche  
ermöglicht wird. Bei glatten Trägermaterialoberflächen  
wird meist ein schuppiger, unregelmäßiger dicker Auftrag  
beobachtet. Als besonders günstig hat sich gezeigt, wenn  
10 die Trägeroberfläche eine Rauigkeit, charakterisiert durch  
den Mittenrauhwert nach DIN 4768/1, gemessen mit dem Rau-  
tiefenmesser nach Hommel, von 5 - 50  $\mu$ m aufweist.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind neben den beschrie-  
benen verbesserten Herstellungsverfahren für Schalenkataly-  
15 satoren die vier bereits genannten und in den Patentan-  
sprüchen 20 - 23 aufgenommenen Verwendungen derselben.

Die Erfindung wird anschließend anhand von Ausführungs-  
20 beispielen weiter erläutert:

### Beispiel 1

Das Kopräzipitat für die Herstellung der aktiven Kataly-  
satorphase wird in der aus der DE-PS 20 49 583 bekannten  
25 Weise bereitet, indem einer Lösung von 32,3 kg Nickelni-  
trat  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 kg Kobaltnitrat  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  
4,5 kg Eisennitrat  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 38 kg Wasser nach-  
einander eine Lösung von 0,3 kg Samariumoxid  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  in 3,5  
30 kg 38 %iger Salpetersäure, 5,8 kg Aerosil 200<sup>®</sup>, 10,8 kg  
Montmorillonit, eine Lösung von 23,4 kg Ammonmolybdat  
 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 31,4 kg 3,5 %iger Phosphorsäure und  
eine Lösung von 5,4 kg Bismutnitrat  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  
4,5 kg 7,7 %iger Salpetersäure unter Rühren zugesetzt  
35 wird. Die erhaltene Suspension des Kopräzipitats wird auf



1 einem Walzentrockner getrocknet, bei  $530^{\circ}\text{C}$  im Drehrohr  
calcinert und dann gemahlen. Das so erhaltene Pulver der  
Vorstufe des katalytisch aktiven Materials hat eine Korn-  
verteilung von  $2 - 40\text{ }\mu\text{m}$  ( $> 90\%$ , Maximum bei  $15\text{ }\mu\text{m}$ ) und  
5 bei  $400^{\circ}\text{C}$  einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  
 $81 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ .

Durch Aufschlämmen von 6,5 kg dieses Vorstufenpulvers in  
4,7 kg Wasser unter Zusatz von 0,5 kg D-Glucose als Binde-  
10 mittel und 0,3 kg Pentaerithrit (Typ R, Fa. Degussa) als  
Porenbildner wird die Suspension für das Ausgangsmaterial  
der Schale hergestellt. Als Träger zu diesem Vorstufenma-  
terial werden gebrannte Steatit-Kugeln mit 4 mm Durchmes-  
15 ser ausgewählt, die praktisch porenfrei sind, eine raue  
Oberfläche (Mittenrauhwert  $25\text{ }\mu\text{m}$  nach DIN 4768/1) haben  
und deren longitudinaler Wärmeausdehnungskoeffizient bei  
 $400^{\circ}\text{C}$  bei  $90 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  liegt.

20 6 kg des Trägers werden in einen Driacqater 500 gegeben  
und in diesem durch Einblasen von  $2\text{ m}^3/\text{Min.}$  auf  $80^{\circ}\text{C}$  vor-  
geheizter Luft und Drehen der Trommel mit 20 Umdrehungen  
pro Minute in intensive Misch- und Fließbewegung versetzt.  
Auf den so bewegten Träger werden zunächst in 2 Minuten :  
25 0,4 l der Suspension mit einer Zweistoffdüse aufgesprüht.  
Das Aufsprühen der restlichen Suspension wird so über die  
Ablufttemperatur aus dem Kessel gesteuert, daß ständig  
eine gleichbleibende Feuchte der Schale beobachtet wird.  
Dabei fällt die Ablufttemperatur von anfänglich  $48^{\circ}\text{C}$  auf  
30  $39^{\circ}\text{C}$  am Ende des Suspensionsauftrags (nach 60 Min.) ab  
und der Suspensionsauftrag steigt von 0,096 auf 0,104 l/  
Min.

Nach Ende des Aufsprühvorgangs schließt sich bei weiter-  
35 drehender Trommel eine Verdichtungsphase von 5 Minuten und  
dann eine 20-minütige Trockenphase bei nur einmaliger Kes-  
selumdrehung pro Minute an.

Der erhaltene Schalenkatalysator hat eine harte, rißfreie Schale. Der mittlere Durchmesser der erhaltenen Schalenkatalysatoren beträgt 5,25 mm mit einer Standardabweichung von 0,3 mm. Der Abrieb wird im La-Roché-Friabilator durch Roll- und Fallverschleiß bei 20 Umdrehungen pro Minute als Abrieb von kleiner 2 mm nach 7 Minuten bestimmt. Er betrug für den getemperten Schalenkatalysator weniger als 0,2 Gew.%. Nach einer Temperaturbehandlung von 100 Zyklen Aufheizen und Abkühlen, in denen der Katalysator innerhalb von 0,5 Stunden jeweils von 250° C auf 400° C aufgeheizt und wieder auf 250° C abgekühlt wurde, war der Wert nicht signifikant erhöht und lag bei 0,2 Gew.%.  
20

Beim Falltest, freier Fall von 100 ml Kontakt durch ein 3,4 m langes Rohr mit 20 mm Innendurchmesser auf eine harte Unterlage, entstand ein Anteil an Bruch von  $< 2$  mm von 0,03 Gew.%.

30 Das Vorstufenpulver wurde wie im Beispiel 1 hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß das walzengetrocknete Kopräzipitat bei  $410^{\circ}\text{C}$  im Drehrohr calciniert wurde. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Pulvers liegt dann bei  $400^{\circ}\text{C}$  bei  $50 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ .

1 Mit diesem Vorstufenpulver wurde analog Beispiel 1 ein  
 Schalenkatalysator präpariert. Bei den beiden Drehrohr-  
 5 prozessen, der Porenbildner-Zersetzung und der Temperung  
 ergibt sich ein starker Abrieb (ca. 5 Gew.%). Die Schale  
 ist stark rissig und teilweise sind Stücke abgeplatzt. Für  
 diesen Katalysator, bei dem der Wärmeausdehnungskoeffizient  
 des Vorstufenpulvers nicht durch eine geeignete Temperatur-  
 10 behandlung auf den des Trägers abgestimmt worden war, be-  
 trägt der Abrieb im La-Roché-Friabilator 15 Gew.%.

### Vergleichsbeispiel 2

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Vorstufenpulver wird zur  
 15 Präparation eines Katalysators im Dragierkessel verwendet.  
 Dazu werden im 50 kg-Dragierkessel 30 kg des im Beispiel  
 1 verwendeten Steatit-Trägers vorgelegt und durch eine  
 Rotation des Kessels von 21 Umdrehungen pro Minute bei  
 20° Kesselneigung in Mischbewegung gebracht. 31 kg des Vor-  
 20 stufenpulvers werden mit 2,5 kg D-Glucose und 1,5 kg Penta-  
 erithrit in 22 l Wasser suspendiert. Die Oberfläche der be-  
 wegten Schüttung wird mit 200 m<sup>3</sup>/Stunde auf 90° C erhitzter  
 Luft beaufschlagt. Zum Aufziehen der Schale wurde bei  
 leicht abfallendem Durchfluß von anfänglich 0,5 l Suspen-  
 25 sion/Monat auf 0,48 l/Min. nach einer Stunde die Suspen-  
 sion durch eine Zweistoffdüse aufgesprüht. Nach Ende des  
 Auftrags (ca. 80 Minuten) wird die Schale noch 10 Minuten  
 bei weiterlaufendem Kessel verdichtet. Der erhaltene Scha-  
 lenkatalysator wird 15 Stunden bei 40° C getrocknet, bei  
 30 400° C im Drehrohr der Porenbildner zersetzt und bei 550° C  
 und 15 Minuten Verweilzeit im Drehrohr getempert.

Der erhaltene Katalysator hat die folgenden physikalischen  
 Eigenschaften:  
 35 Der mittlere Durchmesser beträgt 5,3 mm mit einer Standard-  
 abweichung von 0,68 mm.

1 Der Roll- und Fallverschleiß im Roche-Friabilator (20 Um-  
drehungen/Min., 7 Minuten Laufzeit) liegt bei 1 Gew.% vor  
und bei 1,2 Gew.% nach einer Temperaturwechselbelastung  
zwischen 250 und 400° C (100 Zyklen in 50 Stunden). Beim  
5 Falltest von 100 ml durch ein 3,4 m langes Rohr mit 20 mm  
Innendurchmesser entstand ein Anteil an Bruch von < 2 mm  
von 0,2 Gew.%.

## 10 Beispiel 2

Die katalytische Wirkung des in Beispiel 1 hergestellten  
Katalysators wurde in einem technischen Reaktor-Rohr von  
20,5 mm Innendurchmesser, das von außen durch ein Salzbad  
15 gekühlt wird, bei einer Katalysatorschüttungslänge von  
2,7 m anhand der Umsetzung von Propen zu Acrolein getestet.

a) Bei einer Einspeisung von 5 Mol Propen/Stunde, 40 Mol  
Luft/Stunde und 10,1 Mol H<sub>2</sub>O/Stunde werden bei einer  
20 Salzbadtemperatur von 351° C ein Umsatz von 94 %, eine  
Acrolein-Einsatzausbeute von 79,2 und eine Summenselek-  
tivität für Acrolein und Acrylsäure von 92,5 % er-  
reicht.

25 b) Bei einer Einspeisung von 5 Mol Propen/Stunde, 38 Mol  
Luft/Stunde und 29 Mol rückgeführtem Abgas/Stunde (Zu-  
sammensetzung: 7 % O<sub>2</sub>, 1 % Propen, 92 % Inertgas  
(Propan, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser))  
werden bei einer Salzbadtemperatur von 355° C ein Um-  
satz von 94,9 %, eine Acrolein-Ausbeute von 79,5 % und  
30 eine Selektivität für Acrolein und Acrylsäure von 92 %  
erhalten.

35

Beispiel 3

Als Vorstufe des katalytisch aktiven Materials wurde ein Rohkatalysatorpulver entsprechend DE-PS 21 45 851 eingesetzt. Dieses wurde 8 Stunden bei 300° C einer Wärmebehandlung unterworfen. Es wies die Zusammensetzung 67,1 Gew.% MoO<sub>3</sub>, 12,8 Gew.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 20,1 Gew.% TiO<sub>2</sub> auf. Der Hauptbereich (90 %) der Kornverteilung lag zwischen 1 und 10 µm, mit dem 50 %-Wert bei 1,7 µm. Die Wärmeleitfähigkeit des katalytischen Materials betrug  $73 \cdot 10^{-7} / ^\circ \text{C}$ .

2 kg dieses Pulvers wurden in 2 kg Wasser nach Zugabe von 0,12 kg Harnstoff (als Bindemittel) suspendiert. Als Träger für dieses Vorstufenmaterial wurden 6 kg Aluminiumsilikatträger mit einer spezifischen Oberfläche von kleiner 1 m<sup>2</sup>/g, einer Makroporosität, bei der 90 % der Poren zwischen 30 und 250 µm liegen, einer oberflächlichen Rauigkeit nach DIN 4768/1 mit einem Mittenrauhwert von 40 µm, einem Durchmesser von 48 mm und einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $69 \cdot 10^{-7} / ^\circ \text{C}$  (bei 400° C) in einen Driacoater 500 gegeben. Durch Einblasen von 4 m<sup>3</sup>/Min. auf 95° C vorgeheizter Luft und Drehen der Trommel mit 20 Umdrehungen/Min. wurde der Träger in intensive Misch- und Fließbewegung versetzt.

Die Suspension der Vorstufe wurde innerhalb von 75 Minuten so auf den fluidisierten Träger aufgesprüht, daß die Ablufttemperatur von anfangs 50 auf 44° C am Ende des Auftrags sank. Nach einer Nachverdichtungsphase von 5 Minuten im Driacoater bei weiterer Fluidisierung und Trocknung des Roh-Schalenkatalysators wurde dieser ca. 15 Stunden luftgetrocknet und dann abschließend 5 Stunden bei 425° C im Luftstrom getempert. Die Abriebfestigkeit im La-Rochefriabilator-Standardtest (7 Min., 20 U/min.) betrug 0,3 Gew.%.

1 3.180 g (ca. 3.760 ml) des fertigen Schalenkatalysators  
wurden in neun Rohre (Innendurchmesser 18,1 mm) eines  
Rohrbündelreaktors gleichmäßig eingefüllt. Die Schüttlänge  
am Katalysator betrug in den z. T. mit seitlich eingeführ-  
5 ten Temperaturmessfühlern ausgerüsteten Rohren ca. 173 cm.

Der Rohrbündelreaktor wurde durch einen Kreislaufstrom von  
geschmolzenem Salz gekühlt. Die Salzbadtemperatur betrug  
10 301° C. In den Reaktor wurde ein auf ca. 290 - 300° C vor-  
gewärmter Gasstrom von 4.640 Nl/h folgender Zusammensetzung  
eingespeist: 11,1 Vol % Methanol, 12,8 Vol % Sauerstoff,  
Rest Inerte, im wesentlichen Stickstoff, neben geringen  
Mengen Wasserdampf (ca. 0,5 Vol %). Die Maximaltemperatur  
15 im Katalysatorbett betrug 355° C. Das den Reaktor verlas-  
sende Gas wurde sofort abgekühlt; die kondensierbaren Pro-  
dukte wurden anschließend mit Wasser absorbiert. Über einen  
Bilanzierungszeitraum von 72 Stunden wurde bei einem Um-  
satz von 99 % des eingesetzten Methanols eine Ausbeute von  
20 93,1 % Formaldehyd, bezogen auf eingesetztes Methanol, er-  
halten.

#### Beispiel 4

25 Entsprechend Beispiel 1 der DE-PS 20 09 172 wurde ein Vor-  
stufenpulver hergestellt, das Antimon, Molybdän, Vanadium  
und Wolfram im molaren Verhältnis von 6 : 12 : 3 : 1,2  
enthielt. Das walzengetrocknete Kopräzipitat wurde bei  
250° C durch Calcinierung im Drehrohr weitgehend in die  
30 Oxide überführt und dann gemahlen. Das Pulver hatte dann  
eine Kornverteilung mit einem Hauptbereich (>90 %) von  
2 - 50 µm mit Maximum bei 4,7 µm und einen Wärmeausdehnungs-  
koeffizienten bei 400° C von  $86 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ .

35 6,5 kg dieses Vorstufenpulvers wurden in 3,5 kg Wasser  
mit 0,2 kg Glucose als Bindemittel suspendiert und im  
Driacoater auf 6 kg Steatit-Träger (wie in Beispiel 1)  
innerhalb von 75 Min. aufgesprüht.

1 Dabei wurde der Träger durch auf 80° C vorgewärmte Luft  
und Rotation des Kessels in intensive Fließ- und Mischbe-  
2 wegung versetzt. Die aktivierende, abschließende Wärmebe-  
3 handlung erfolgte bei 360° C im Drehrohr mit einer Ver-  
4 weilzeit von 15 Minuten. Die Abriebfestigkeit im La-Roché-  
5 Friabilator-Standardtest (7 Min. 20 U/Min.) betrug 0,05  
Gew. %.

10 58 g dieses Schalenkatalysators wurden in ein Reaktorrohr  
von 16 m Innendurchmesser eingefüllt, das von außen durch  
eine Salzsäure gekühlt wird. Es wurde bei 301° C Salz-  
badtemperatur ein Gasstrom, bestehend aus 1,4 Mol/h Luft,  
0,5 Mol/h Wasser und 0,16 Mol/h Acrolein über den Kataly-  
15 sator geleitet und man erhielt einen Umsatz von 98,8 %  
und eine Acrylsäureausbeute von 94,5 %, bezogen auf ein-  
gesetztes Acrolein.

#### Beispiel 5

20 Ein Vorstufenpulver wurde gemäß DE-PS 20 09 172 durch Ko-  
präzipitation von 23,3 kg Antimontrioxid, 4,7 kg Ammonium-  
metavanadat, 12,8 kg Titandioxid, 11,7 kg Montmorillonit  
und 5,8 kg pyrogene Kieselsäure, Walzentrocknung und 0,3  
25 Stunden Wärmebehandlung bei 450° C hergestellt. Das er-  
haltene Pulver hat nach Mahlen ein Kornspektrum von  
1 - 120 µm (90 %) mit einem Maximum von 15 µm und einen  
Wärmeausdehnungskoeffizienten bei 400° C von  $65 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ .

30 9 kg dieses Vorstufenpulvers wurden in 6 kg Wasser mit 0,4  
kg Glucose als Bindemittel und 0,6 kg Pentaerythrit sus-  
pendiert und im Driacoater auf 6 kg Aluminiumsilikatkugeln  
(wie Beispiel 3) in 85 Minuten aufgesprüht. Dabei wurde  
der Träger durch auf 80° C vorgeheizte Luft und Drehen des  
35 Kessels fluidisiert und der Aufsprühvorgang so gesteuert,  
daß die Ablufttemperatur aus dem Kessel von anfangs 47° C  
auf 37° C am Ende abgesenkt wurde.

1 Nach Lufttrocknung (15 Stunden) wurde der Schalenkatalysator abschließend wärmebehandelt, indem er nacheinander  
3 Stunden bei 550° C, 1 Stunde bei 650° C und 3 Stunden  
5 bei 770° C im Muffelofen getempert wurde. Der Abrieb des fertigen Schalenkatalysators betrug im La-Roche-Friabilator-Standardtest 0,1 Gew.%.  
10

Der Katalysator ist vorzüglich geeignet für die Ammonoxidation von aromatischen und heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen.

#### Beispiel 6

15 2 kg des in Beispiel 1 hergestellten Vorstufenpulvers werden in 1,9 kg Wasser unter Zusatz von 0,05 kg Glucose als Bindemittel suspendiert. Im Driacoater 500 werden 6  
20 kg eines Aluminiumsilikatträgers mit einer spezifischen Oberfläche von kleiner 1 m<sup>2</sup>/g, einem Durchmesser von 4,8 mm, einer Makroporosität, bei der 90 % der Poren zwischen 70 und 500 µm liegen, einer oberflächlichen Rauigkeit nach DIN 4768/1 mit einem Mittenrauhwert von 48 µm und  
25 einem Wärmeausdehnungskoeffizienten bei 400° C von  $72 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  durch Einblasen von 2 m<sup>3</sup>/min auf 70° C vorgeheizter Luft und durch Drehen der Trommel bei 12 Umdrehungen/Min. in intensive Misch- und Fließbewegung versetzt und auf den so bewegten Träger in 35 Minuten die Suspension analog zu Beispiel 1 so aufgesprüht, daß die Ablufttemperatur von anfänglich 43° C auf 38° C absinkt.  
30 Nach Trocknen des Rohkatalysators wird er bei 575° C im Drehrohr aktiviert. Der Abrieb, gemessen im La-Roche-Friabilator betrug 0,2 Gew.%.  
35



1

Beispiel 7

Ein Vorstufenpulver wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß der Samariumoxidlösung zusätzlich 0,4 kg Kaliumnitrat zugesetzt wurden. Das bei 470° C im Drehrohr calcinierte Vorstufenpulver hat einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $80 \cdot 10^{-7}/^{\circ} \text{C}$ .

9 kg dieses Vorstufenmaterials wurden mit 0,7 kg Pentaerithrit (Porenbildner) und 0,8 kg Glucose (Bindemittel) in 5,3 kg Wasser suspendiert und im Driacoater auf 6 kg intensiv bewegten Steatit-Trägern (wie in Beispiel 1) aufgesprüht. Dabei wurden die  $2,5 \text{ m}^3/\text{min}$  Zuluft auf 85° C vorgewärmt und die innerhalb von 95 Minuten aufgesprühte Suspension so dosiert, daß die Ablufttemperatur von anfänglich 51° C auf 42° C absank. Nach Trocknen, Zersetzen von Porenbildner und Bindemittel bei 400° C und Aktivieren bei 550° C im Drehrohr hatte der Katalysator einen Abrieb im La-Roche-Friabilator von 0,3 Gew.%. . . . .

20

Beispiel 8

Ein Vorstufenpulver wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt, indem einer Lösung von 6,7 kg Nickelnitrat  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  12,3 kg Kobaltnitrat  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 6,9 kg Eisennitrat  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 30,4 kg Wasser nacheinander eine Lösung von 18,4 kg Ammoniummolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 24,1 kg 3,1 %iger Phosphorsäure, eine Lösung von 7 kg Bismutnitrat  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 7,0 kg 0,8 %iger Salpetersäure und 6 kg pyrogene Kieselsäure (Aerosil® 200) unter Rühren zugesetzt wurde. Das entstehende Kopräzipitat wurde auf einem Walzentrockner bei 140° C getrocknet und bei 535° C im Drehrohr calciniert und dann in einer Stiftmühle gemahlen.

35

- 1 Das erhaltene Pulver hat eine Kornverteilung von 5 - 80  $\mu$ m (90 % Wert) mit einem Maximum bei 30  $\mu$ m und einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $85 \cdot 10^{-7}/^{\circ} \text{C}$ .
- 5 Aus 7,5 kg dieses Vorstufenpulvers mit einem Zusatz von 0,6 kg Glucose und 0,5 kg Pentaerithrit in 6,2 kg Wasser und 6 kg Steatit-Träger wurde entsprechend Beispiel 1 ein abriebfester Schalenkatalysator im Driacoater 500 hergestellt. Der Abrieb im La-Roche-Friabilator betrüg 0,25 Gew.%.  
10

Beispiel 9

- 15 Ein Vorstufenpulver wurde wie in Beispiel 8 hergestellt, nur mit einer zusätzlichen Beigabe von 0,2 kg  $\text{KNO}_3$  zur ersten Lösung. Das erhaltene Pulver hat eine Kornverteilung von 3 - 70  $\mu$ m (90 % Wert) mit einem Maximum bei 25  $\mu$ m und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $84 \cdot 10^{-7}/^{\circ} \text{C}$ .

- 20 Aus 5,5 kg dieses Vorstufenpulvers mit 0,4 kg Glucose in 4,5 kg Wasser und 6 kg Steatit-Träger wurde entsprechend Beispiel 1 ein abriebfester Schalenkatalysator im Driacoater 500 hergestellt. Der Abrieb im La-Roche-Friabilator betrug 0,3 Gew.%.  
25

Beispiel 10

- 30 50 ml des in Beispiel 8 hergestellten Katalysators wurden in einen von außen durch ein Salzbad auf  $362^{\circ} \text{C}$  temperierten Rohrreaktor von 16 mm Innendurchmesser gefüllt. Bei einer Einspeisung pro Stunde von 0,25 Mol Propen, 45 Nl Luft und 9,5 g Wasser erhält man einen Umsatz von  
35 92,5 %, eine Acroleinausbeute, bezogen auf eingesetztes Propen, von 80,5 % und eine Summenselektivität, bezogen auf eingesetztes Propen, von 95,8 %.

1 Beispiel 11

50 ml des im Beispiel 6 hergestellten Katalysators wurden  
in einen von außen durch ein Salzbad auf 370° C temperier-  
5 ten Reaktor von 16 mm Innendurchmesser gefüllt. Bei einer  
Einspeisung pro Stunde von 0,15 Mol Isobuten, 35 Nl Luft  
und 10,5kg Wasser erhält man einen Umsatz von 91 % und,  
bezogen auf eingespeistes Isobuten, eine Methacroleinaus-  
beute von 74,1 % sowie eine Summenausbeute für Methacro-  
10 lein und Methacrylsäure von 82,4 %.

Beispiel 12

15 50 ml des im Beispiel 7 hergestellten Katalysators wurden  
in einen von außen durch ein Salzbad auf 355° C temperier-  
ten Reaktor von 16 mm Innendurchmesser gefüllt. Bei einer  
Einspeisung pro Stunde von 0,15 Mol t-Butanol, 35 Nl Luft  
und 10,5 kg Wasser erhält man einen Umsatz von 92,8 % und,  
bezogen auf eingespeistes t-Butanol, eine Methacroleinaus-  
20 beute von 75,2 % und eine Summenausbeute für Methacrolein  
und Methacrylsäure von 81,9 %.

Beispiel 13

25 50 ml des im Beispiel 9 hergestellten Katalysators wurden  
wie in Beispiel 11 bei einer Salzbadtemperatur von 382° C  
getestet. Der Umsatz lag bei 93,6 %, die auf eingespeistes  
Isobuten bezogene Methacroleinausbeute bei 75,6 % und die  
30 Summenselektivität für Methacrolein und Methacrylsäure bei  
82,9 %.



1 Beispiel 14

80 ml des nach Beispiel 5 hergestellten Katalysators wurden in einen von außen auf  $430^{\circ}$  C temperierten Reaktor von  
5 20,5 mm Innendurchmesser gefüllt. Bei einer Einspeisung pro  
Stunde von 0,12 Mol  $\beta$ -Picolin, 80,5 Nl Luft, 16 Nl Ammoniak  
und 19 g Wasser erhielt man einen Umsatz von 89,5 % und  
eine auf eingesetztes  $\beta$ -Picolin bezogene Selektivität zu  
Nicotinsäurenitril von 79 %.

10

15

20

25

30

35

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft  
Weißfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt/Main

10

Verfahren zur Herstellung von abrieb-  
festen Schalenkatalysatoren und Ver-  
wendung dieser

15

### Patentansprüche

20

1. Verfahren zur Herstellung von abriebfesten Schalenka-  
talsatoren aus einem oberflächlich rauhen, inerten  
Träger mit einer Korngröße von 0,5 bis 6 mm und einer  
25 diesen umhüllenden und in ihm verankerten Schale aus  
aktivem Katalysatormaterial durch Bewegen einer Schüt-  
tung des Trägers und Aufsprühen einer Suspension des  
Ausgangsmaterials für die Schale unter Teilabzug des  
Suspensionsmittels durch einen Gasstrom von 20 - 250°C,  
30 wobei eine im wesentlichen gleichbleibende Restfeuchte  
der Schale aufrechterhalten wird sowie Trocknen und  
Tempern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Träger-  
schüttung durch mechanische Einwirkung in Mischbewegung  
versetzt und sie gleichzeitig durch Einblasen eines  
35 fluidisierenden, die Vermischung verstärkenden Gas-



1 stromes von unten her auflockert, dieser Schüttung im  
Gegenstrom zum Gas die ein Bindemittel und gegebenen-  
falls Porenbildner enthaltende Suspension einer Vorstu-  
fe des katalytisch aktiven Materials in einer mit an-  
5 wachsender Dicke der Schale zunehmenden Menge zuführt,  
wobei die Mengen von abgezogenem und aufgesprühtem Sus-  
pensionsmittel in einem weitgehend konstanten Verhält-  
nis gehalten werden, das von der jeweils verwendeten  
Kombination aus Träger und Vorstufe bestimmt wird und  
10 wobei die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Träger und  
getrockneter pulverförmiger Vorstufe so abgestimmt sind,  
daß sie sich im Höchstfall um 15 % unterscheiden, daß  
man nach Beendigung des Aufsprühens die Schale durch  
Fortsetzen der verstärkten Mischbewegung verdichtet,  
15 dann die mechanische Mischbewegung einstellt, das Gut  
im weiterströmenden Gas trocknet und es schließlich,  
gegebenenfalls nach Zersetzen eines zugegebenen Poren-  
bildners, tempert.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man das Aufbringen und Trocknen der Schale in einer  
Vorrichtung gemäß der DE-OS 28 05 801 durchführt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß man den fluidisierenden Gasstrom auf einen  
spezifischen Durchsatz von 15 - 50 Nm<sup>3</sup>/Stunde/Liter  
Träger einstellt.
- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1. - 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Suspensionsmittel Wasser verwendet  
wird.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Suspension zu 20 bis 80, vorzugs-  
weise 40 - 70, insbesondere 55 Gew.% aus der pulver-  
förmigen Vorstufe besteht.

- 1 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension als Bindemittel 0,5 - 10, vorzugsweise 2 - 5, insbesondere um 4 Gew.% Glucose oder Harnstoff enthält.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Suspension des pulverförmigen Ausgangsmaterials für die Schale 1 - 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses Materials, eines im Suspensionsmittel schwerlöslichen feinteiligen Porenbildners zugesetzt wird, welcher unterhalb der Tempertemperatur durch Thermolyse oder Oxidation entferntbar ist.
- 10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufe des katalytisch aktiven Materials ein getrocknetes oder unterhalb der Temperatur calciniertes Kopräzipitat aus vereinigten Salzlösungen der katalytisch aktiven Elemente eingesetzt wird.
- 15 20 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufe ein Pulver mit einer Kornverteilung von 1 - 150  $\mu$ m mit einem vorzugsweisen Maximum im Bereich von 1,5 - 30  $\mu$ m ist.
- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der pulverförmigen Vorstufe das 0,1 - 2-fache des Trägergewichts beträgt.
- 30 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeausdehnungskoeffizient des Vorstufenpulvers durch eine Temperaturvorbehandlung bei 250 - 600° C auf den des Trägers abgestimmt wird.
- 35



1  
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Vorstufe ein oxidisches Pulver der  
Zusammensetzung  $Ni_a Co_b Fe_c Bi_d P_e Mo_f O_x$ , in dem a eine Zahl  
von 2 - 20, b eine Zahl von 0 - 15, a und b eine Zahl  
5 von 2 - 20, c eine Zahl von 0,1 - 7, d eine Zahl von  
0,1 - 4, e eine Zahl von 0,1 - 4, f etwa 12 und x eine  
Zahl von 35 - 85 ist sowie zusätzlich 0,2 bis 5 % Tantal  
oder Samarium, berechnet als  $Ta_2O_5$  oder  $Sm_2O_3$  sowie ge-  
gebenenfalls noch 0,05 bis 3,0 % Alkali- oder Erdalkali-  
10 metall, berechnet als Oxid, gegebenenfalls auf einer  
Trägersubstanz aus einem Schichtsilikat und/oder hoch-  
disperses Siliciumdioxid - im ersten Fall im Gewichts-  
verhältnis 10 : 1 bis 1 : 1 - eingesetzt und der Schalen-  
katalysator 0,05 - 5 Stunden bei 520 - 650° C getempert  
15 wird.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Vorstufe ein oxidisches Pulver der  
Zusammensetzung  $Sb_{1-60} Mo_{12} V_{0,5-25} W_{0,1-12} O_{12} O_x$ , wobei  
20 M mindestens eines der Elemente Blei, Silber, Kupfer,  
Zinn, Titan, Wismut bedeutet, eingesetzt und der Scha-  
lenkatalysator 0,05 - 5 Stunden bei 320 - 450° C ge-  
tempert wird.

25 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Vorstufe ein oxidisches Pulver aus  
Molybdän und Eisen, mit einem  $MoO_3 : Fe_2O_3$ -Verhältnis  
von 10, dem gegebenenfalls 3 - 60 Gew.%  $TiO_2$  beige-  
30 mengt sein können, eingesetzt und der Schalenkatalysa-  
tor 3 - 10 Stunden bei 300 - 500° C getempert wird.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Vorstufe ein oxidisches Pulver aus  
den Oxiden von Antimon und Vanadin im Verhältnis 1,1 :  
35 1 bis 50 : 1, das zusätzlich wenigstens eines der Ele-



- 1 mente Eisen, Kupfer, Titan, Kobalt, Mangan und Nickel  
und gegebenenfalls Trägersubstanz aus Schichtensilikat  
und hochdispersem Siliciumdioxid enthält, eingesetzt  
5 und der erhaltene Schalenkatalysator 2 - 8 Stunden  
zwischen 600 und 1.100° C getempert wird.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 14, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Träger  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Aluminium-  
10 silikat, Magnesiumsilikat oder Siliciumcarbid einge-  
setzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß  
das  $\alpha$ -Aluminiumoxid bzw. das Aluminiumsilikat eine  
15 Porosität aufweist, gemäß welcher 90 % der Poren im  
Bereich von 2 - 2000, bevorzugt 20 - 300  $\mu$ m liegen.
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Magnesiumsilikat bzw. das Siliciumcarbid praktisch  
20 porenfrei ist.
19. Verfahren nach den Ansprüchen 16 - 18, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Rauigkeit der Trägersoberfläche einen  
Mittenrauhwert von 5 - 50  $\mu$ m nach DIN 4768/1, gemessen  
25 mit dem Rauhtiefenmesser nach Hommel, hat.
20. Verwendung des nach Anspruch 12 sowie Ansprüchen 16 -  
19 erhältlichen Schalenkatalysators zur Herstellung  
von Acrolein bzw. Methacrolein durch Oxidation von  
30 Propylen bzw. Isobuten oder tert.-Butanol.
21. Verwendung des nach Anspruch 13 sowie Ansprüchen 16 -  
19 erhältlichen Schalenkatalysators zur Herstellung  
von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Oxidation von  
35 Acrolein oder Methacrolein.

<sup>1</sup>  
22. Verwendung des nach Anspruch 14 sowie Ansprüchen 16 - 19 erhältlichen Schalenkatalysators zur Herstellung von Formaldehyd durch Oxidation von Methanol.

<sup>5</sup>  
23. Verwendung des nach den Ansprüchen 15 - 19 erhältlichen Schalenkatalysators zur Herstellung von aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen durch Ammonoxidation von alkylsubstituierten aromatischen und heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen.

10

15

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**